

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/024987 A1

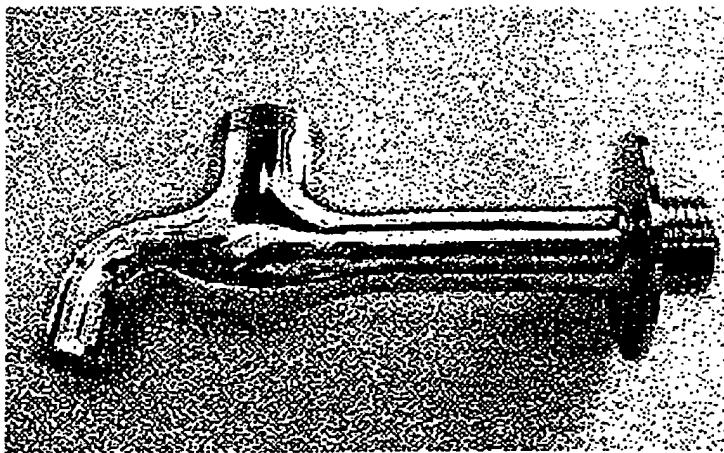
- (51) 国際特許分類⁷: C23C 22/07, C23F 1/18
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011093
(22) 国際出願日: 2003 年 8 月 29 日 (29.08.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2002-256207 2002 年 8 月 30 日 (30.08.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東陶機器株式会社 (TOTO LTD.) [JP/JP]; 〒802-8601 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 Fukuoka (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 河本 理之 (KAWAMOTO, Masashi) [JP/JP]; 〒802-8601 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内 Fukuoka (JP). 折田 三喜男 (ORITA, Mikio) [JP/JP]; 〒802-8601 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内 Fukuoka (JP). 後藤

- 晶 (GOTO, Akira) [JP/JP]; 〒802-8601 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内 Fukuoka (JP). 今本 光男 (IMAMOTO, Mitsuo) [JP/JP]; 〒802-8601 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内 Fukuoka (JP).
(74) 代理人: 小山 有 (KOYAMA, Yuu); 〒102-0083 東京都千代田区麹町5丁目7番 秀和紀尾井町TBRビル922号 Tokyo (JP).
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF TREATMENT FOR REDUCING ELUTION OF LEAD FROM LEAD CONTAINING COPPER ALLOY AND WATERWORK UTENSILS MADE FROM LEAD CONTAINING COPPER ALLOY

(54) 発明の名称: 鉛含有銅合金の鉛溶出低減処理方法及び鉛含有銅合金製水道用器具



(57) Abstract: A method of treatment for reducing the elution of lead from a lead-containing copper alloy, characterized in that it comprises immersing the lead-containing copper alloy in an acidic solution which is free of chromic acid and contains a phosphoric acid or its derivative, to remove the lead in a surface portion thereof; and waterwork utensils made of a lead-containing copper alloy and treated by the method. The utensils having been treated by the method exhibit satisfactorily effective reduction in the elution of lead, and also are free from significant discoloration and from the reduction of its commercial value due to discoloration since only a little etching takes place owing to an acidic phosphoric acid or its

derivative and only a fine phosphate film is formed. Further, sodium chloride may be added, the lead-containing copper alloy may be, in advance, immersed in an alkaline etching fluid, to remove the lead in a surface portion thereof, and the outer surface of the alloy may have been plated with a metal such as nickel-chromium.

(57) 要約: 鉛含有銅合金を溶液中にクロム酸を含まずリン酸化合物を含む酸性溶液に浸漬し、表面の鉛を除去することを特徴とする鉛含有銅合金の鉛溶出低減処理方法及び鉛含有銅合金製水道用器具であるため、酸性のリン酸化合物による若干のエッチング効果と微小なリン酸皮膜が形成されるのみであるので大きな変色を伴うことなく、商品価値も低下しない。また、塩化ナトリウムを添加してもよく、鉛溶出低減についても十分効果がある。前工程として、鉛含有銅合金をアルカリ性のエッチング液に浸漬して表面の鉛を除去してもよい。これらの鉛含有銅合金は外部表面が、ニッケルクロムめっきをはじめとするめっきが施されていても問題はない。



(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

鉛含有銅合金の鉛溶出低減処理方法及び鉛含有銅合金製水道用器具

5 技術分野

本発明は、鉛含有銅合金から鉛が溶出するのを低減させるための鉛溶出低減処理方法及び鉛の溶出を低減させた鉛含有銅合金製水道用器具に関する。

- 水道用器具とは、水栓金具、水道メーター、給湯機部材、温水洗浄便座部材、湯沸器、温水器、冷水器、製氷機、浄水器、温水ボイラー、自動販売機、ボールタップ、ロータンク、バルブ、フラッシュバルブ、熱交換器、継手、給水及び給湯ヘッダー、管、流し台、洗面台、便器、浴槽、住宅設備ユニットなどで、給水管につながる器具を全て含む。

背景技術

- 15 従来から、水道用器具例えば水栓金具は、一般的に銅や、青銅・黄銅等の銅合金材料を鋳造または鍛造し、切削加工、研磨加工等で形状を整え、ニッケルクロムめっき、塗装、イオンプレーティングなどの各種表面処理を施し、最終の製品組み立て工程を経て製造されている。上記銅合金には、切削性等の加工性を向上させるために、素材に鉛を添加されている場合が多いため、その鉛が
- 20 飲料水中に微量ながら溶出し、その水を長期間飲用すると人体に悪影響を与えるおそれがあることが近年懸念されている。

筆者らは特許第3182765号において、鉛の存在形態とその物性に着目し、鉛含有銅合金をアルカリ性のエッチング液、クロム酸溶液、クロメート液に浸漬処理することで、鉛の溶出を大幅に低減するという発明を発表した。

- 25 特許第3182765号に記載されている鉛溶出低減方法の内、クロメート処理方法の中ではクロム酸とリン酸を両方同時に含む溶液に鉛含有銅合金を浸漬する場合が鉛溶出低減について最も効果があることを発表した。しかし、このクロメート液に鉛含有銅合金を浸漬する場合、浸漬後の銅合金部分の外観が白っぽくくすんだ変色外観となり、商品価値として低下する場合があった。こ

れはクロム酸とリン酸からなるリンクロメート処理により、銅合金表面に有色の被膜が形成されるためと考えられる。

本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、本発明の目的は、外観の変色により商品価値が低下しない鉛含有銅合金の鉛溶出低減処理方法及び
5 鉛含有銅合金製水道用器具を提供するものである。

発明の開示

上記目的を達成するために請求の範囲第1項は、鉛含有銅合金を、溶液中にクロム酸を含まずリン酸化合物を含む酸性溶液に浸漬し、表面の鉛を除去することを特徴とする鉛含有銅合金の鉛溶出低減処理方法である。
10

よって、酸性のリン酸化合物による若干のエッチング効果と微少なリン酸皮膜が形成されるのみであるので大きな変色を伴うことなく、商品価値も低下しない。また、鉛溶出低減についても十分効果がある。

上記目的を達成するために請求の範囲第2項は、鉛含有銅合金を、溶液中にクロム酸を含まずリン酸化合物と塩化ナトリウムを含む酸性溶液に浸漬することを特徴とする鉛含有銅合金の鉛溶出低減処理方法である。
15

よって、酸性のリン酸化合物に塩化ナトリウムを適量補充することにより、反応の進行を向上させエッチング効果とリン酸皮膜が増し安定した外観が確保できる。商品価値も低下しない。また、鉛溶質低減についても十分効果がある。

上記目的を達成するために請求の範囲第3項は、鉛含有銅合金をアルカリ性のエッチング液に浸漬して表面の鉛を除去し、次いで溶液中にクロム酸を含まずリン酸化合物を含む酸性溶液に浸漬することを特徴とする鉛含有銅合金の鉛溶出低減処理方法である。
20

よって、まずアルカリ性のエッチング液に浸漬することで銅合金表面の鉛を
25 ほぼ選択的に除去できるため、後工程の溶液中にクロム酸を含まずリン酸化合物を含む酸性溶液浸漬工程の鉛溶出低減効果と相まって、鉛溶出低減についてより十分な効果が認められる。また、これらの工程後でも酸性のリン酸化合物による若干のエッチング効果と微少なリン酸皮膜が形成されるのみであるので鉛含有銅合金は大きな変色を伴うことがなく、商品価値も低下しない。

上記目的を達成するために請求の範囲第4項は、鉛含有銅合金をアルカリ性のエッチング液に浸漬して表面の鉛を除去し、次いで溶液中にクロム酸を含まずリン酸化合物と塩化ナトリウムを含む酸性溶液に浸漬することを特徴とする鉛含有銅合金の鉛溶出低減処理方法である。

- 5 よって、まずアルカリ性のエッチング液に浸漬することで銅合金表面の鉛をほぼ選択的に除去できるため、後工程の溶液中にクロム酸を含まずリン酸化合物と塩化ナトリウムを含む酸性溶液浸漬工程の鉛溶出低減効果と相まって、鉛溶出低減についてより十分な効果が認められる。これらの工程後でも酸性のリン酸化合物に塩化ナトリウムを適量補充することにより、反応の進行を向上させエッチング効果とリン酸皮膜が増し安定した外観が確保できる。商品価値も低下しない。また、鉛溶質低減についても十分効果がある。
- 10

- 上記目的を達成するために請求の範囲第5項は、主として外部表面はめっき処理され、めっき処理されていない主として内部表面の鉛を除去することを特徴とする請求の範囲第1項及び第3項記載の鉛含有銅合金の鉛溶出低減処理方法である。
- 15

- よって、外部表面のめっき処理されている部分は、上記のアルカリ性のエッチング液による浸漬工程や、溶液中にクロム酸を含まずリン酸化合物を含む酸性溶液による浸漬工程で溶解反応やエッチング反応が起こらないため変色が発生せず、めっき処理されていなくて鉛含有銅合金が露出している主として内部表面のみに鉛溶出低減効果が達成できる。もちろん、その内部表面も、酸性のリン酸化合物による若干のエッチング効果と微少なリン酸皮膜が形成されるのみであるので大きな変色を伴うことがない。
- 20

- 上記目的を達成するために請求の範囲第6項は、主として外部表面のめっきは、ニッケルめっき後クロムめっきを施しためっきであることを特徴とする請求の範囲第3項記載の鉛含有銅合金の鉛溶出低減処理方法である。
- 25

水栓金具をはじめとする鉛含有銅合金の水道用器具は、外部表面に装飾性、耐食性、耐摩耗性等を付与するためにニッケルめっき後クロムめっきを施した場合が多く、従来から広く使用されているめっきである。このめっきの場合、上記のアルカリ性のエッチング液による浸漬工程や、リン酸化合物を含む酸性

溶液による浸漬工程で溶解反応やエッチング反応が起こらないため変色が発生せず、めっき処理されていなくて鉛含有銅合金が露出している主として内部表面のみに鉛溶出低減効果が達成できる。もちろん、その内部表面も、酸性のリン酸化合物による若干のエッチング効果と微少なリン酸皮膜が形成されるのみであるので、大きな変色を伴うことがない。

上記目的を達成するために請求の範囲第7項は、リン酸化合物を含む酸性溶液に浸漬することを特徴とする請求の範囲第1項乃至第6項記載の鉛含有銅合金製水道用器具である。

よって、酸性のリン酸化合物による若干のエッチング効果と微少なリン酸皮膜が形成されるのみであるので、鉛含有銅合金表面の大きな変色を伴うことなく、鉛溶出低減についても十分効果があるため、商品価値が低下しない水道用器具を提供することが出来る。

図面の簡単な説明

(図1) 第1図は、本発明の実施例で使用した青銅鋳物製水栓金具を示す図である。

(図2) 第2図は、(a)は本発明に係る鉛含有銅合金の鉛溶出低減処理前の鉛含有銅合金製水道用器具の表面の拡大写真、(b)はその断面写真である。

(図3) 第3図は、(a)は本発明に係る鉛含有銅合金の鉛溶出低減処理後の鉛含有銅合金製水道用器具の表面の拡大写真、(b)はその断面写真である。

発明を実施するための最良の形態

本発明である溶液中にクロム酸を含まずリン酸化合物を含む酸性溶液への浸漬により、鉛含有銅合金表面の若干のエッチング効果と微少なリン酸皮膜が形成されるため、鉛溶出低減に大きな低減効果があるだけでなく、外観上の大きな変色は伴わない。これは、クロムとリンの混合被膜が僅かに有色であるのに対しリン酸の単独被膜は無色であることに起因している。

本発明である溶液中にクロム酸を含まずリン酸化合物を含む酸性溶液へ活性剤である塩化ナトリウムを適量補充する事により、反応の進行を向上させエッチング効果と微小なリン酸皮膜の形成が増し、安定した外観を確保してもよい。

活性剤では、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、フッ化ナトリウム、硝酸ナトリウムなどがあり、添加量は0.1～10 g/L程度で、単独または数種添加する場合がある。

リン酸化合物は、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カルシウム、リン酸アンモニウム、リン酸亜鉛などがあり、添加量は0.1～50 g/L程度で、単独または数種添加する場合がある。これらを添加した溶液を酸性にするため、リン酸、硝酸、硫酸、フッ酸等の無機酸を添加する。添加量は0.1～50 g/L程度で、単独または数種添加する場合がある。また、酢酸、シュウ酸、クエン酸、ギ酸、酪酸、プロピオン酸等の有機酸を添加しても良い。溶液のpHは2以下が良く、1以下がより好ましい。添加剤としては、亜鉛、鉄、銅、マンガン、ニッケル等の金属化合物を適宜添加してもよい。尚、リン酸塩の化成処理液が広く市販されており、これらをしてても良い。

処理温度は常温～70℃程度、処理時間は数秒～数分の間で、被処理物の形状や大きさによって、適宜決定する。複雑形状の部品の場合、溶液に浸漬する際に、エアポケットが出来ないように注意し、また、処理の効率を上げるために被処理物を揺動しても良い。処理後は、水滴残りや水膜残りなどによる外観不良をなくすために、速やかに水洗し、湯洗乾燥や熱風乾燥をするのが望ましい。

溶液中にクロム酸を含まずリン酸化合物を含む酸性溶液への浸漬の前に、アルカリ性のエッチング液に浸漬することで鉛含有銅合金表面の鉛を選択的に溶解除去してもよい。鉛は両性金属であり、銅合金中で合金を形成せず鉛単体として存在するため、アルカリエッチング液により銅合金母体はほとんど反応せず、鉛化合物のみを選択的に溶解除去できる。よって、溶液中にクロム酸を含まずリン酸化合物を含む酸性溶液の浸漬工程での負荷を軽減できる。また、鉛含有銅合金に前工程で付着した油成分などの汚れを除去する脱脂工程としても作用するため、非常に効率的な工程である。

アルカリ性のエッチング液の主成分は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、オルソケイ酸ナトリウムなどのうち、単独または数種を溶解したアルカリ性溶液である。濃度は、数 g/L ~ 数 10 g/L が一般的であり使用する成分の組み合わせにより適宜判断する。処理温度は 60 ~ 90 °C 程度、処理時間は数分 ~ 数 10 分の間で、被処理物の形状や大きさによって、適宜決定する。複雑形状の部品の場合、溶液に浸漬する際に、エアポケットが出来ないように注意し、また、処理の効率を上げるために被処理物を揺動しても良い。処理後は、速やかに水洗して、次工程に進むのがよい。

10 アルカリ性のエッチング液の浸透、湿潤性を改善するために、液の表面張力を低下させる目的で界面活性剤を添加しても良い。界面活性剤としては、アニオン界面活性剤あるいはノニオン界面活性剤を用いることが多く、これらを単独又は併用する。アニオン界面活性剤としては、高級脂肪酸ナトリウム、硫酸化油、高級アルコール硫酸エステルナトリウム、アルキルベンゼン硫酸ナトリウム、高級アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム、 α -オレフィン硫酸ナトリウムがある。また、ノニオン界面活性剤としては、アルキルポリオキシエチレンエーテル、アルキルフェニルポリオキシエチレンエーテル、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物（プルロニック）がある。添加量は、数 g/L ~ 数 10 g/L が一般的である。

20 また、アルカリ性のエッチング液には、鉛が水酸化物となって再付着するのを防ぐとともに、鉛の溶解を促進するために、キレート剤を添加することができる。キレート剤としては、例えば、EDTA、エチレンジアミン、トリエタノールアミン、チオ尿素、ロッシェル塩、酒石酸等の鉛と錯体を形成しやすい化合物が望ましい。添加量は、数 g/L ~ 数 10 g/L が一般的である。

25 アルカリ性のエッチング液に酸化剤を添加すると、鉛が酸化され一旦酸化鉛 (PbO_2) を経てアルカリに溶解する 2 段階反応が起こる。この反応は、鉛がアルカリに溶解する 1 段階反応よりも速やかであるため、結果として鉛除去を促進し、除去効率アップ、処理時間の短縮が図れる。酸化剤としては例えば、メタニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム、パラニトロ安息香酸ナトリウム等

の有機酸化性化合物、次亜塩素酸塩、さらし粉、過酸化水素、過マンガン酸カリウム、過硫酸塩、過塩素酸塩等の無機化合物を用いる。添加量は、数 g/L ～数 10 g/L が一般的である。

水栓金具をはじめとする水道用器具は、外面の美観、耐食性、耐摩耗性等の
5 目的でめっきを施す場合があるが、その製造方法は、一般に公知のめっき前処理後、公知技術である電気めっき、化学めっき、置換めっきまたは乾式めっきを行うため特に限定されるものではない。これらの中では、電気めっき法で、ニッケルめっき後クロムめっきを施す場合が品質、コストの点で最も一般的である。それ以外にも金めっき、銀めっき、ロジウムめっき、白金めっき、銅め
10 っき、スズめっき、スズコバルト合金めっき、スズニッケル合金めっきなどがある。乾式めっき方法としては、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング、CVD法などがあり、窒化チタン、炭化チタン、窒化ジルコニウム、窒化クロム、炭化ケイ素、ダイヤモンド、アルミナ、炭窒化チタンなどがある。

これらのめっきは、水栓金具をはじめとする鉛含有銅合金製水道用器具の内
15 部表面には、ほとんどめっきがつかないことが多いため、その部分は銅合金素地が露出している状態である。本発明では、この鉛含有銅合金を、上記、アルカリ性のエッチング液や、溶液中にクロム酸を含まずリン酸化合物を含む酸性溶液に浸漬することで、めっきがついている部分は何ら変化を起こさず、銅合金が露出している部分の鉛を効果的に除去する。

20 (実施例)

本発明を実施例により具体的に以下に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではなく、本発明の技術的思想の範囲内で多くの改変をなしえることはもちろんである。

以下に示す条件で、第1図に記載した青銅鋳物製水栓金具を使用し各種処理
25 条件で鉛除去処理をおこない、外観の状態と鉛溶出低減効果を評価した（実験1）。

処理工程は、アルカリエッチングのあと、酸性溶液での処理の順で行った。第2図（a）（b）および第3図（a）（b）は、処理前と処理後の表面の拡大写真、及び断面の拡大写真である。これらの写真を比較すると、処理後には

表面から 5 ～ 6 μm の部分から鉛が溶出していることが分る。

- 5 外観は目視で、鉛溶出低減効果は J I S-S-3 2 0 0-7 (2 0 0 0 年) 「水道用器具－浸出性能試験方法」にしたがって、溶出した鉛濃度を分析した。処理条件、外観の状態及び鉛溶出量を表 1 にまとめた。尚、アルカリエッチングの条件は、水酸化ナトリウム 50g/L+パラニトロ安息香酸ナトリウム 1g/L の液を使用し、8 0℃、1 0 分の条件で統一した。

外観の状態は、変色が激しく商品上大きく問題があるレベルを×、変色があり商品上問題があるレベルを△、変色がほとんどなく商品上問題がないレベルを○として判定した。

- 10 (表 1) 実験 1 の処理条件及び実験結果

アルカリエッチング後に行う酸性溶液での処理条件				外観の状態	鉛溶出量 (ppb)
無水クロム酸 濃度 (g/L)	85%リン酸 濃度 (ml/L)	処理温度 (℃)	処理時間 (秒)		
1 0	1 0	5 0	3 0	△	3
5 0	未添加	5 0	3 0	○	1 5
未添加	1 0	5 0	3 0	○	1 0
1 0	1 0	5 0	3 0 0	×	1
5 0	未添加	5 0	3 0 0	○	5
未添加	1 0	5 0	3 0 0	○	3
アルカリエッチングのみ。酸性溶液での処理なし。				○	3 9
未処理品。				○	8 8 0

これらの結果から明らかなとおり、無水クロム酸とリン酸を両方含む酸性溶液での処理では外観が変色するが、各々単独の酸性溶液での処理では外観も問題なく、リン酸単独の方が鉛溶出量が少ないことがわかった。

- 15 次に、塩化ナトリウムを添加した状態での鉛除去処理をおこない、外観の状態と鉛溶出低減効果を評価した (実験 2)。処理工程は、アルカリエッチング

のあと、酸性溶液での処理の順で行った。外観評価方法及び鉛溶出低減効果は J I S - S - 3 2 0 0 - 7 (2 0 0 0 年) 「水道用器具—浸出性能試験方法」にしたがって、溶出した鉛濃度を分析した。処理条件は、外観の状態及び鉛溶出量を表 2 にまとめた。尚、アルカリエッチングの条件は、水酸化ナトリウム

5 50 g / L + パラニトロ安息香酸ナトリウム 1 g / L の液を使用し、6 0 ℃、5 分の条件で統一した。

外観の状態は、変色が激しく商品上大きく問題があるレベルを×、変色があり商品上問題があるレベルを△、変色がほとんどなく商品上問題のないレベルを○、変色せず商品上問題がないレベルを◎として判定した。

10 [表 2] 実験 2 の処理条件及び実験結果

アルカリエッチング後に行う酸性溶液での処理条件				外観の状態	鉛溶出量 (ppb)
85%リン酸濃度 (m l / L)	塩化ナトリウム (g / L)	処理温度 (℃)	処理時間 (秒)		
1 0	—	5 5	3 0 0	○	2
1 0	0 . 5	5 5	3 0 0	◎	2

これらの結果から明らかな通り、塩化ナトリウムとリン酸を両方含む酸性溶液での処理では外観がさらにおさえられ、鉛溶出量も問題ないことがわかった。

次に、ニッケルめっき後クロムめっきを施した第 1 図の青銅鑄物製水栓金具

15 について、各種処理条件で鉛除去処理をおこない、外観の状態と鉛溶出低減効果を評価した (実験 3) 。処理工程は、アルカリエッチングのあと、酸性溶液での処理の順で行った。外観評価方法及び鉛溶出量の評価方法も実験 1 と同じ方法で行い、外観は目視で、鉛溶出低減効果は J I S - S - 3 2 0 0 - 7 (2 0 0 0 年) 「水道用器具—浸出性能試験方法」にしたがって、溶出した鉛濃度を分

20 析した。処理条件、外観の状態及び鉛溶出量を表 2 にまとめた。尚、アルカリエッチングの条件は、水酸化ナトリウム 50 g / L + パラニトロ安息香酸ナトリウム 1 g / L の液を使用し、6 0 ℃、5 分の条件で統一した。

外観の状態は、変色が激しく商品上大きく問題があるレベルを×、変色があり商品上問題があるレベルを△、変色がほとんどなく商品上問題がないレベル

を○として判定した。

5

(表 3) 実験 3 の処理条件及び実験結果

アルカリエッチング後に行う酸性溶液での処理条件				外観の状態 (内部の青銅部) ※ 1	鉛溶出量 (ppb)
無水クロム酸 濃度 (g/L)	85%リン酸 濃度 (ml/L)	処理温度 (℃)	処理時間 (秒)		
1 0	1 0	5 0	3 0	△	2
5 0	未添加	5 0	3 0	○	1 0
未添加	1 0	5 0	3 0	○	9
1 0	1 0	5 0	3 0 0	×	1
5 0	未添加	5 0	3 0 0	○	4
未添加	1 0	5 0	3 0 0	○	2
アルカリエッチングのみ。酸性溶液での処理なし。				○	1 2
未処理品。(ニッケルクロムめっき品)				○	1 8

※ 1 : 表面のニッケルクロムめっき部分は、何れも変色等の異常は全くなし。

これらの結果から明らかな通り、ニッケルクロムめっき品でも、無水クロム酸
 10 とリン酸を両方含む酸性溶液での処理では、内面の青銅部が変色するが、各々
 単独の酸性溶液での処理では外観も問題なく、リン酸単独の方が鉛溶出量が少
 ないことがわかった。また、表面のニッケルクロムめっき部分は、変色等の異
 常は全く確認できず、めっき品に関しても本発明の鉛溶出低減方法が利用でき
 ることが確認できた。

15 本発明は上記構成により次の効果を発揮する。すなわち、酸性のリン酸化合

物による若干のエッチング効果と微少なリン酸皮膜が形成されるのみであるので大きな変色を伴うことなく、商品価値も低下しない。また、本発明である溶液中にクロム酸を含まずリン酸化合物を含む酸性溶液へ活性剤である塩化ナトリウムを適量補充する事により、反応の進行を向上させエッチング効果と微少なリン酸皮膜の形成が増し、安定した外観を確保出来き鉛溶出低減についても十分効果がある。また、まずアルカリ性のエッチング液に浸漬することで銅合金表面の鉛をほぼ選択的に除去できるため、後工程のリン酸化合物を含む酸性溶液浸漬工程の鉛溶出低減効果と相まって、鉛溶出低減についてより十分な効果が認められる。また、これらの工程後でも鉛含有銅合金は大きな変色を伴うことがなく、商品価値も低下しない。

外部表面のめっき処理されている部分は、上記のアルカリ性のエッチング液による浸漬工程や、溶液中にクロム酸を含まずリン酸化合物を含む酸性溶液による浸漬工程で溶解反応やエッチング反応が起こらないため変色が発生せず、めっき処理されていなくて鉛含有銅合金が露出している主として内部表面のみに鉛溶出低減効果が達成できる。もちろん、その内部表面も大きな変色を伴うことがない。

水栓金具をはじめとする鉛含有銅合金の水道用器具は、外部表面に装飾性、耐食性、耐摩耗性等を付与するためにニッケルクロムめっき後クロムめっきを施した場合が多く、従来から広く使用されているめっきである。このめっきの場合、上記のアルカリ性のエッチング液による浸漬工程や、溶液中にクロム酸を含まずリン酸化合物を含む酸性溶液による浸漬工程で溶解反応やエッチング反応が起こらないため変色が発生せず、めっき処理されていなくて鉛含有銅合金が露出している主として内部表面のみに鉛溶出低減効果が達成できる。もちろん、その内部表面も大きな変色を伴うことがない。

本実施例においてはメッキ処理を、リン酸化合物を含む酸性溶液による浸漬工程前に行ったが浸漬工程後に行ってもよい。

産業上の利用可能性

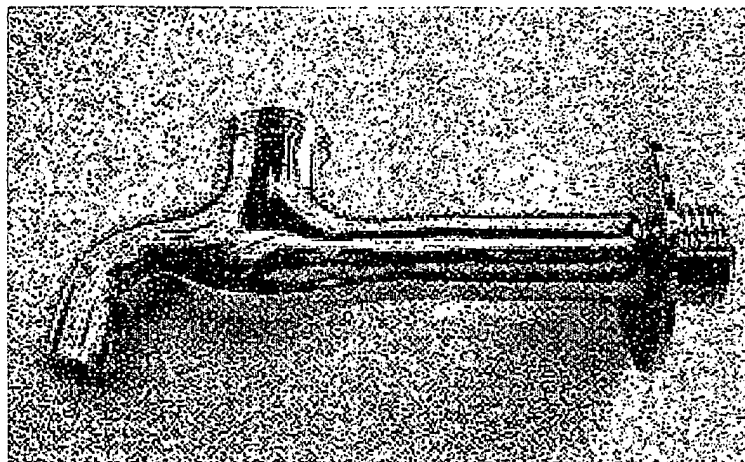
本発明に係る鉛含有銅合金の鉛溶出低減処理方法及び鉛含有銅合金製水道用器具は、給水管につながる各種器具に利用することができる。

請 求 の 範 囲

1. 鉛含有銅合金を、溶液中にクロム酸を含まずリン酸化合物を含む酸性溶液に浸漬することを特徴とする鉛含有銅合金の鉛溶出低減処理方法。
2. 鉛含有銅合金を、溶液中にクロム酸を含まずリン酸化合物と塩化ナトリウムを含む酸性溶液に浸漬することを特徴とする鉛含有銅合金の鉛溶出低減処理方法。
3. 鉛含有銅合金をアルカリ性のエッチング液に浸漬して表面の鉛を除去し、次いで溶液中にクロム酸を含まずリン酸化合物を含む酸性溶液に浸漬することを特徴とする鉛含有銅合金の鉛溶出低減処理方法。
- 10 4. 鉛含有銅合金をアルカリ性のエッチング液に浸漬して表面の鉛を除去し、次いで溶液中にクロム酸を含まずリン酸化合物と塩化ナトリウムを含む酸性溶液に浸漬することを特徴とする鉛含有銅合金の鉛溶出低減処理方法。
5. 主として外部表面はめっき処理することを特徴とする請求の範囲第15 1項及び第3項記載の鉛含有銅合金の鉛溶出低減処理方法。
6. 主として外部表面のめっきは、ニッケルめっき後クロムめっきを施しためっきであることを特徴とする請求の範囲第5項記載の鉛含有銅合金の鉛溶出低減処理方法。
7. 溶液中にクロム酸を含まずリン酸化合物を含む酸性溶液に浸漬することを特徴とする請求の範囲第1項乃至第6項記載の鉛含有銅合金製水道用器具。
- 20

1 / 3

第1図

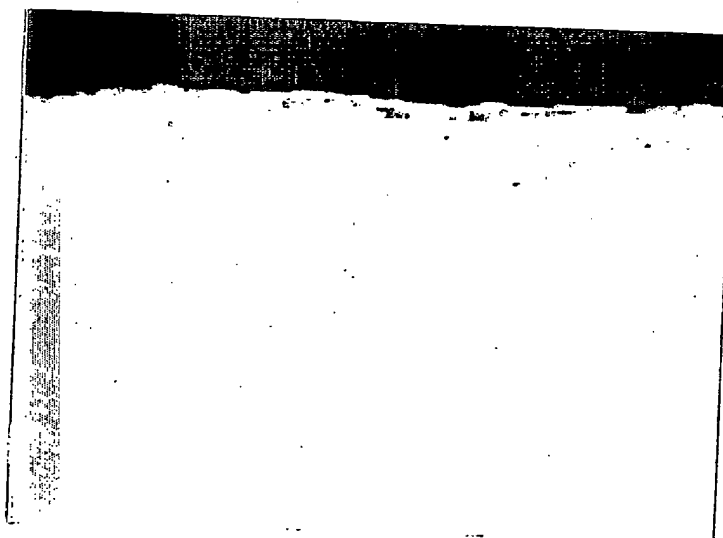


2 / 3

第2図



(a)

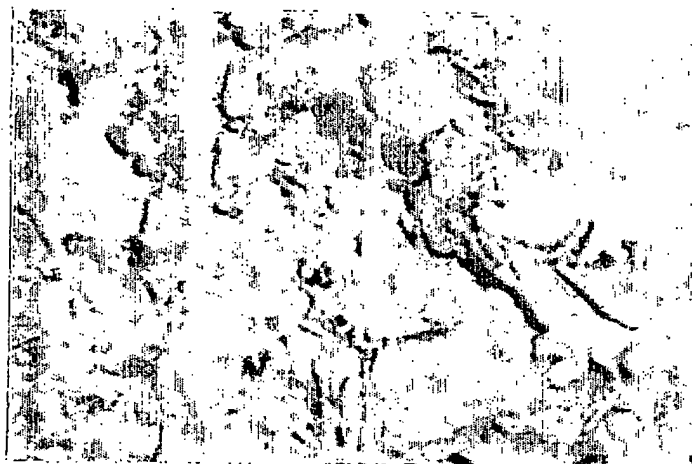


(b)

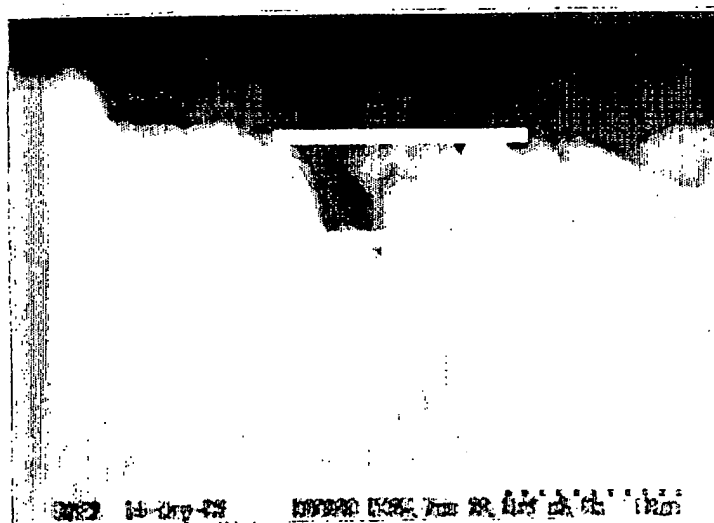
差替え用紙(規則26)

3 / 3

第3図



(a)



(b)

差替え用紙(規則26)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/11093

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C23C22/07, C23F1/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C23C22/07, C23F1/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 63-24074 A (Nippondenso Co., Ltd.), 01 February, 1988 (01.02.88), (Family: none)	1-4, 7
A	EP 1038990 A1 (TOTO LTD.), 27 September, 2000 (27.09.00), & JP 2000-96270 A	5-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
28 November, 2003 (28.11.03)

Date of mailing of the international search report
09 December, 2003 (09.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl ⁷ C23C 22/07, C23F 1/18			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl ⁷ C23C 22/07, C23F 1/18			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1926—1996年 日本国公開実用新案公報 1971—2003年 日本国登録実用新案公報 1994—2003年 日本国実用新案登録公報 1996—2003年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		関連する 請求の範囲の番号
A	JP 63—24074 A (日本電装株式会社) 1988. 02.01 (ファミリーなし)		1—4, 7
A	EP 1038990 A1 (TOTO LTD.) 27. SEPTEMBER . 2000 & JP 2000—962 70 A		5—7
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 28. 11. 03		国際調査報告の発送日 09.12.03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100—8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 鈴木正紀 電話番号 03—3581—1101 内線 3423	